

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2880728号

(45) 発行日 平成11年(1999) 4月12日

(24) 登録日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 71/00

C 0 8 L 71/00

Z

C 0 8 K 13/02

C 0 8 K 13/02

C 0 8 L 83/04

C 0 8 L 83/04

// (C 0 8 K 13/02

5: 03

請求項の数 4 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平1-157534

(22) 出願日

平成1年(1989) 6月20日

(65) 公開番号

特開平3-24165

(43) 公開日

平成3年(1991) 2月1日

審査請求日

平成7年(1995) 11月29日

(73) 特許権者

999999999

セメダイン株式会社

東京都品川区東五反田4丁目5番9号

(72) 発明者

奥野 英一

栃木県下都賀郡野木町友沼5945-13

(72) 発明者

五味 秀樹

東京都北区東十条4丁目12番8号 シン

ハイム第2東十条202

(72) 発明者

久田 晴彦

大阪府八尾市山本町南4-10-14

(72) 発明者

葭矢 誠秀

大阪府藤井寺市岡1-12-39

(74) 代理人

弁理士 石原 韶二

審査官

林 美穂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性変性シリコーン樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

1

2

* * 【請求項1】 (a) 下記一般式 (3)

R^1_n

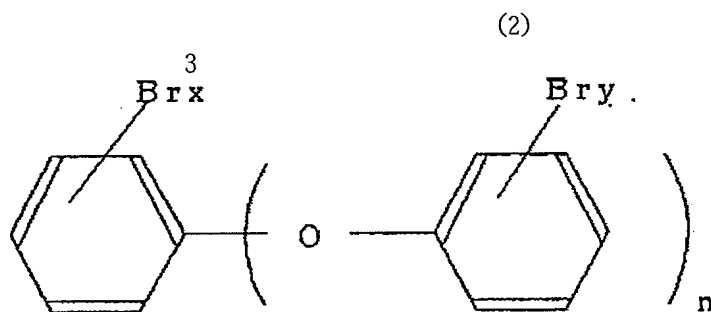
|

$(R^2O)_{3-n} - Si - \dots \dots \dots (3)$

(式中、 R^1 は炭素数1~12の1価の炭化水素基で、 R^2 は炭素数1~6の1価の炭化水素基であり、 n は0~2の整数である。)

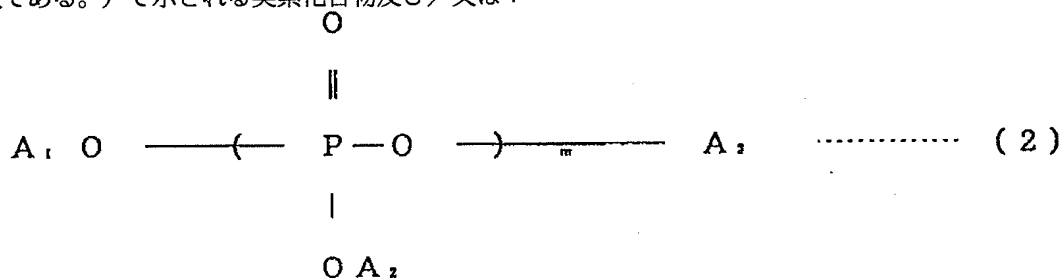
で示される加水分解性珪素官能基を末端に有するポリエーテル重合体からなる変性シリコーン樹脂

(b) 下記一般式 (1)



(1)

(式中、nは0,1,2の整数、xは2~6の整数、yは2~5の整数である。)で示される臭素化合物及び/又は*



(式中、mは30以上の数値、A₁、A₂及びA₃は同一であっても相異なってもよく、それぞれ—NH₂、—H、—CONH₂のいずれか一種類の官能基である。但し、A₁、A₂及びA₃が同時に—H又は—CONH₂となる場合は除かれる。)で示されるポリリン酸化合物
(c) 三酸化アンチモン

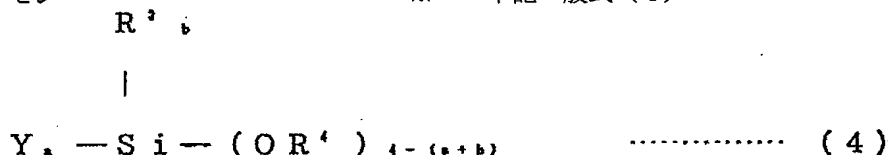
※ (d) シラノール化合物の縮合触媒

(e) オルガノシラン化合物

を含有してなることを特徴とする難燃性一成分型変性シリコーン樹脂組成物。

【請求項2】前記オルガノシラン化合物が、

※ 下記一般式(4)



(式中、R³及びR⁴は炭素数1~4の1価の炭化水素基で、Yは置換基又は置換原子を含みうる1価の炭化水素基であり、a及びbはそれぞれ0~2の整数で、かつaとbの和は0~2である。)

★で示されるオルガノシランであることを特徴とする請求項(1)記載の難燃性一成分型変性シリコーン樹脂組成物。

【請求項3】A剤として(a)下記一般式(3)

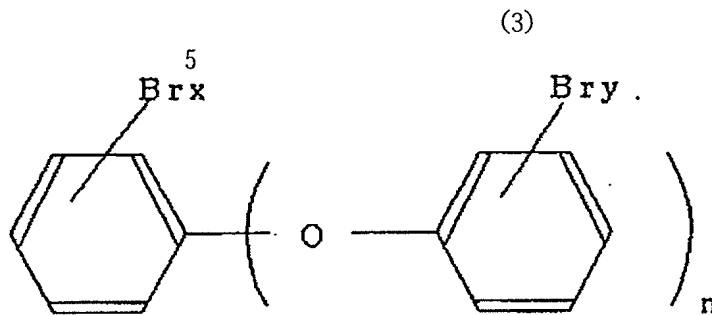


(式中、R¹は炭素数1~12の1価の炭化水素基で、R²は炭素数1~6の1価の炭化水素基であり、nは0~2の整数である。)

で示される加水分解性珪素官能基を末端に有するポリエ

ーテル重合体からなる変性シリコーン樹脂を含有し、B剤として(d)シラノール化合物の縮合触媒を含有し、A剤又はB剤の少なくとも一方に

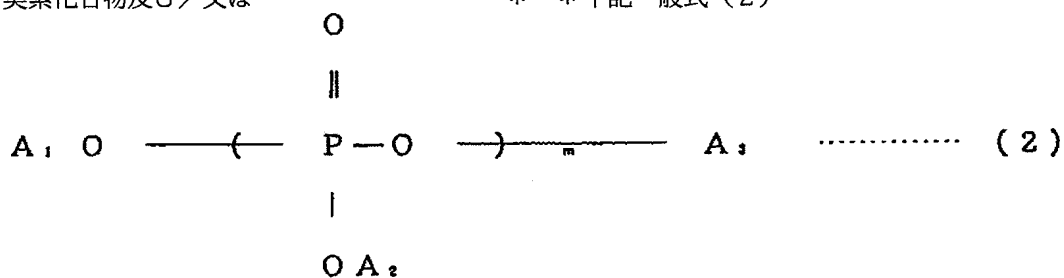
(b)下記一般式(1)



..... (1)

で示される臭素化合物及び／又は

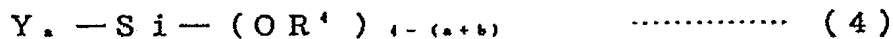
* * 下記一般式 (2)



(式中、mは30以上の整数、A₁、A₂及びA₃は同一であっても相異なってもよく、それぞれ-NH₄、-H、-CONH₂のいずれか一種類の官能基である。但し、A₁、A₂及びA₃が同時に-H又は-CONH₂となる場合は除かれる。)で示されるポリリン酸化合物、(c)三酸化アンチモン及び※
R³、

※ (e) オルガノシラン化合物を必須成分として含有することを特徴とする難燃性二成分型変性シリコーン樹脂組成物。

【請求項4】前記オルガノシラン化合物が、下記一般式(4)



(式中、R³及びR⁴は炭素数1～4の1価の炭化水素基で、Yは置換基又は置換原子を含む1価の炭化水素基であり、a及びbはそれぞれ0～2の整数で、かつaとbの和は0～2である。)

で示されるオルガノシランであることを特徴とする請求項(3)記載の難燃性二成分型変性シリコーン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、難燃性変性シリコーン樹脂組成物に関し、さらに詳細には、一般の接着剤、シーリング材、コーティング材、注型材等として用いられ、難燃性をはじめとして、速硬化性、貯蔵安定性等に優れた性質を有する難燃性変性シリコーン樹脂組成物に関するものである。

【従来の技術】

一般に、建築、機械、電気、その他各種工業において、接合部や接触部のシールには水密、気密の目的で、シリコーン系、変成シリコーン系、ポリサルファイド系

及びポリウレタン系のシーリング材が広く使用されている。近年、建築部材や電気部品等について難燃性が求められており、そこに適用されるシーリング材についても同様に難燃性が求められているものである。しかし、上記シーリング材の殆どのものが燃焼し易いという欠点があった。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した問題点を解消するために発明されたもので、接着剤、シーリング材、コーティング材、注型材等として用いられ、難燃性をはじめとして、速硬化性、貯蔵安定性等に優れた性質を有する難燃性変性シリコーン樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の一成分型難燃性変成シリコーン樹脂組成物においては、

(a) 下記一般式(3)

7

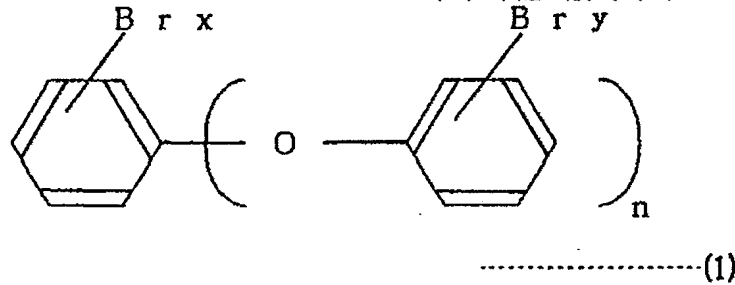
8



(式中、 R^1 は炭素数1～12の1価の炭化水素基で、 R^2 は炭素数1～6の1価の炭化水素基であり、 n は0～2の整数である。)

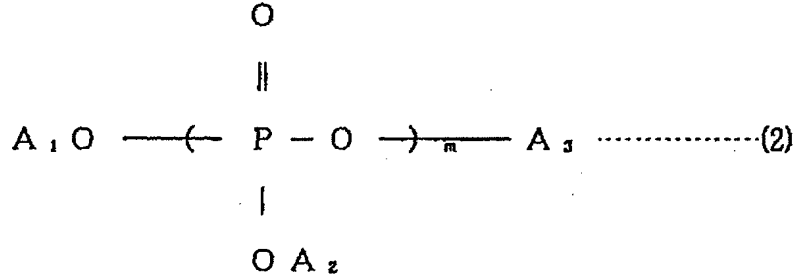
*で示される加水分解性珪素官能基を末端に有するポリエーテル重合体からなる変性シリコン樹脂

(b) 下記一般式(1)



(式中、 n は0,1,2の整数、 x は2～6の整数、 y は2～5の整数である。)

*下記一般式(2)



(式中、 m は30以上の数値、 A_1 、 A_2 及び A_3 は同一であっても相異なってもよく、それぞれ $-NH_2$ 、 $-H$ 、 $-CONH_2$ のいずれか一種の官能基である。但し、 A_1 、 A_2 及び A_3 が同時に $-H$ 又は $-CONH_2$ となる場合は除かれる。)

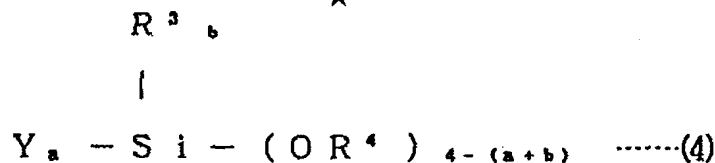
(c) 三酸化アンチモン

★(d) シラノール化合物の縮合触媒

(e) オルガノシラン化合物

30 を含有させたものである。

前記オルガノシラン化合物としては、
下記一般式(4)



(式中、 R^3 及び R^4 は炭素数1～4の1価の炭化水素基で、 Y は置換基又は置換原子を含む1価の炭化水素基であり、 a 及び b はそれぞれ0～2の整数で、かつ a と b の和は0～2である。)示されるオルガノシランであることが好ましい。

本発明の難燃性変性シリコン樹脂組成物は、上記したごとく一成分型として用いるのが好ましいが、二成分型として用いることもできる。二成分型とするには、A剤として(a)前記一般式(3)で示される加水分解性珪素官能基を末端に有するポリエーテル重合体からなる変性シリコン樹脂を含有し、B剤として(d)シラノール化合物の縮合触媒を含有し、A剤又はB剤の少なく

とも一方に(b)前記一般式(1)で示される臭素化合物及び/又は前記一般式(2)で示されるポリリン酸化合物、(c)三酸化アンチモン及び(e)オルガノシラン化合物を必須成分として含有するように構成する。

【作用】

本発明における前記一般式(3)で示される加水分解珪素官能基を末端に有するポリエーテル重合体、即ち

(a)変性シリコン樹脂、は主鎖が本質的に $-R-O-$ (式中、 R は炭素数が2～4である2価のアルキレン基である)で示される繰り返し単位を有し、末端のうち少なくとも一端に上記式で示される加水分解性官能基を有するようなポリエーテル重合体が好ましい。

9

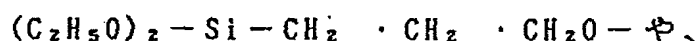
かかる本発明において用いられる (a) 変性シリコーン樹脂としては、例えばイソシアネート末端のポリエーテルウレタンプレポリマーと、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランや γ -アミノプロピルトリエトキシシラ*



|



|



|



を有するオキシプロピレン重合体が挙げられる。

本発明における前記一般式 (1) で示される (b) 臭素化合物の具体例としては、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルオキシサイド、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、オクタブロモジフェニルオキシサイド、ヘキサブロモジフェニルオキシサイド、ペンタブロモジフェニルオキシサイド、テトラブロモジフェニルオキシサイド等を挙げることができる。

また、本発明における前記一般式 (2) で示される (b) ポリリン酸化合物の具体例としては、ポリリン酸アンモニウム、カルバミルポリリン酸アンモニウム、メラミン変性カルバミルポリリン酸アンモニウム、メラミン変性ポリリン酸アンモニウム等を挙げることができる。本発明において用いられるポリリン酸化合物は変性品であってもよい。

本発明におけるこれらの (b) 臭素化合物及び/又はポリリン酸化合物の使用量は、(a) 変性シリコーン樹脂100重量部に対して、20~400重量部、好ましくは50~200重量部の範囲がよい。この (b) 成分の使用量が少なすぎると難燃性に効果が見られなくなり、多過ぎると硬化物性が硬く脆くなる傾向が見られる。

本発明における (c) 三酸化アンチモンの使用量は、(a) 変性シリコーン樹脂100重量部に対して、10~200重量部、好ましくは20~100重量部の範囲がよい。この (c) 成分の使用量が少なすぎると難燃性に効果が見られなくなり、多過ぎると硬化物性が硬く脆くなる傾向が見られる。

本発明における (d) シラノール化合物の縮合触媒としては有機珪素チタン酸塩、オクチル酸錫、ジブチル錫

10

*ンや γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランとの反応生成物 (特公昭46-30711号)、あるいは末端シリルエーテル基として

ジアセテート、ジブチル錫ジラウレートなどのカルボン酸の金属塩、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエートなどのアミン塩などの公知のシラノール縮合触媒が有効である。

(d) 縮合触媒の使用量は (a) 変性シリコーン樹脂100重量部に対して0.05~5重量部である。

本発明における (e) オルガノシランの上述の (a) 変性シリコーン樹脂の架橋剤として作動するもので、これは上述したように、一般式 (4) で示される化合物である。

その具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、アミノメチルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルジエトキシシラン、N- β (アミノエチル) メチルトリブトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノイソブチルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、[[N- β (アミノエチル)] N- β (アミノエチル)] γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メ

タアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいが数種類を組み合わせることも可能である。

この(e)成分は(a)成分100重量部に対して0.5~30重量部、好ましくは1~15重量部の範囲がよい。この(e)成分の量が少なすぎると難燃性に効果がみられなくなり、多過ぎると硬化物性が硬く、脆くなる。

また、本発明の変性シリコーン樹脂には必要に応じて硬化速度を調整するための助触媒として、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウムのごとき周期律表II族の金属酸化物及び/またはキシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクチルアミンなどの有機一級アミン等を使用することも可能である。

本発明の組成物には本発明の目的を損なわない範囲で充填剤、可塑剤、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤、タレ止メ剤等をそれぞれ添加することができる。

その充填剤としてはフュームドシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、含水珪酸及びカーボンブラックのごとき補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪藻土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、マイカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸マグネシウム、ケイ酸ジルコニウム及びシラスバルーンなどのごとき充填剤；石綿、ガラス繊維及びフィラメントのごとき繊維状充填剤が使用できる。

また、その可塑剤としては通常の可塑剤、例えばジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートのごときフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバチン酸ジブチルのごとき脂肪族第二塩基性酸エステル類；ジエチレングリコールジベンドエート、ペンタエリスリトールなどのごときグリコールエステル類、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルのごとき脂肪族エステル類などが挙げられる。

また、その可塑剤に100~10,000程度の分子量の液状樹脂を可塑剤として使用することも可能である。例えば、キシレン樹脂、ポリブタジエン、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリエステル樹脂、アクリルオリゴマー、NBR、SBR、多硫化系ゴム等の液状のものが挙げられる。

(実施例)

以下に、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。

実施例 1

変性シリコーン樹脂(a)として、メチルジメトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシド(カネカMSポリマー、鐘淵化学工業(株)製)を100重量部とり、これに(b)成分としてヘキサブROMOベンゼン100重量部、(c)成分の三酸化アンチモン30重量部、可塑剤として

DOP(ジオクチルフタレート)30重量部、及び充填剤として炭酸カルシウム50重量部を加え、高粘度用混合攪拌機を使用して、100℃で減圧(10Torr以下)攪拌する。次に、室温まで徐冷した後、(e)成分としてビニルトリメトキシシランを2重量部、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシランを2重量部及び縮合触媒(d)としてジブチル錫ジラウレート2重量部を添加し、減圧攪拌して本発明の一成分型変性シリコーン樹脂組成物を製造した。

得られた一成分型変性シリコーン樹脂組成物について下記の試験を行い、その結果を第1表に示した。

タックフリータイム試験

上記組成物を20℃、65%RHの条件下に放置し、その表面が硬化する時間を測定した。

貯蔵安定性試験

上記組成物をカートリッジに密閉充填して50℃の条件下に7日間放置した後、その組成物の状態及び硬化性を観察した。

第1表の性能表示において、○は変化なし、△は増粘、×は硬化しない(20℃、3日後)である。

難燃性試験

上記組成物を20℃、65%RHの条件下で7日間放置して硬化させた後、硬化物を長さ100mm、幅10mm、厚さ3mmにカットし、試験片とした。この試験片を垂直に吊るし、その下部にガスバーナーの炎(黄色でない状態で炎の高さを18mmに調整)を10秒間あて、取り去り、燃焼状態を観察した。

第1表の性能表示において、○は5秒以内で消える、△は30秒以内で消える、×は全部燃焼する、一は貯蔵安定性が悪い(ため難燃性試験は実施しなかった)、を示す。

実施例 2

ヘキサブROMOベンゼンの代わりにデカブROMOフェニルオキシサイド100重量部を用いた以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコーン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

実施例 3

ヘキサブROMOベンゼンの代わりにテトラデカブROMOフェニルオキシベンゼン100重量部を用いた以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコーン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

実施例 4

ヘキサブROMOベンゼンの代わりにカルバミルポリリン酸アンモニウム100重量部を用いた以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコーン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

実施例 5

ヘキサブROMOベンゼンの代わりにメラミン変性カルバ

ミルポリリン酸アンモニウム100重量部を用いた以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

実施例6

ヘキサブロモベンゼンの代わりにデカブロモジフェニルオキサイド50重量部及びカルバミルポリリン酸アンモニウム50重量部を用いた以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

実施例7

炭酸カルシウムの代わりに水酸化アルミニウム50重量部を用いた以外は、実施例2と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

実施例8

炭酸カルシウムの代わりにホウ酸マグネシウム50重量部を用いた以外は、実施例2と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

実施例9

炭酸カルシウムの代わりにホウ酸マグネシウム50重量部を用いた以外は、実施例2と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

実施例10

炭酸カルシウムの代わりにホウ酸マグネシウム50重量部を用いた以外は、実施例4と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

比較例1

ヘキサブロモベンゼンの代わりにヘキサブロモシクロドデカン (Br74%) 100重量部を用いた以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

比較例2

ヘキサブロモベンゼンの代わりにトリシブプロモプロピルイソシアヌレート (Br65%) 100重量部を用いた以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

比較例3

ヘキサブロモベンゼンの代わりにテトラブロモビスフェノールAービスジブプロモプロピルエーテル (Br66%) 100重量部を用いた以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

比較例4

ヘキサブロモベンゼンの代わりにテトラブロモビスフェノールスルホナービスジブプロモプロピルエーテル (Br65%) 100重量部を用いた以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

比較例5

ヘキサブロモベンゼンの代わりにテトラブロモビスフェノールAーポリカーボネートオリゴマー (Br50%) 100重量部を用いた以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

比較例6

ヘキサブロモベンゼンの代わりに塩素化パラフィン (Cl70%) 100重量部を用いかつ炭酸カルシウムを150重量部添加し、そしてDOPを添加しなかった以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

比較例7

ヘキサブロモベンゼンの代わりにトリクレジルホスフェート100重量部を用いかつ炭酸カルシウムの代わりに水酸化アルミニウムを150重量部添加し、そしてDOPを添加しなかった以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

比較例8

ヘキサブロモベンゼンの代わりにオキシジエチレンビス (ビスクロロエチルホスフェート) (P,12%, Cl,25%) 100重量部を用いかつ炭酸カルシウムの代わりにホウ酸マグネシウムを150重量部添加し、そしてDOPを添加しなかった以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

比較例9

ヘキサブロモベンゼンを添加せず、そして炭酸カルシウムの代わりに水酸化アルミニウムを150重量部添加した以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

比較例10

ヘキサブロモベンゼンを添加せず、そして炭酸カルシウムの代わりにホウ酸マグネシウムを150重量部添加した以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一成分型変性シリコン樹脂組成物を製造し、同様の試験を行い、その結果を第1表に示した。

比較例11

ヘキサブロモベンゼンを添加せず、そして炭酸カルシウムの代わりにケイ酸ジルコニウムを150重量部添加した以外は、実施例1と同様の組成及び手順で本発明の一

成分型変性シリコーン樹脂組成物を製造し、同様の試験* *を行い、その結果を第1表に示した。

第1表の1

実施例 No.	タックフリータイム (時間)	貯蔵安定性	難燃性
1	2	○	○
2	3	○	○
3	2	○	○
4	4	○	○
5	6	○	○
6	5	○	○
7	3	○	○
8	3	○	○
9	3	○	○
10	5	○	○

第1表の2

比較例 No.	タックフリータイム (時間)	貯蔵安定性	難燃性
1	2 4	×	—
2	2 4	×	—
3	5	×	—
4	8	×	—
5	2 4	×	—
6	2 4	×	—
7	2 4	×	—
8	2 4	×	—
9	2	○	×
10	2	○	×
11	2	○	×

第1表に示した結果から、本発明の構成要件を具備する実施例では、タックフリータイムが6時間以下で良好であり、かつ貯蔵安定性及び難燃性ともに良好であった。しかし、本発明の(b)前記一般式(1)で示される臭素化合物及び／又は前記一般式(2)で示されるポリリン酸化合物の代わりに比較例1～8に見られるように他のハロゲン系又はリン酸エステル系の難燃剤を使用した場合には貯蔵安定性が悪く、硬化阻害を引き起こす欠点があった。また、比較例9及び10に見られるように*

30* 無機系の難燃剤を用いた場合には、タックフリータイムも短く、かつ貯蔵安定性が良好でも難燃性が劣るという欠点があった。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明の難燃性変性シリコーン樹脂組成物は、シーリング材、コーティング材、注型材等として用いられ、難燃性をはじめとして、速硬化性、貯蔵安定性等に優れた性質を有するものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08K 3:32
3:22)

識別記号

F I

(56)参考文献 特開 昭64-9268 (J P, A)
特開 昭63-92690 (J P, A)
特開 昭53-129247 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)
C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 13/08

* NOTICES *

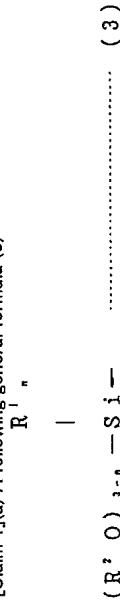
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

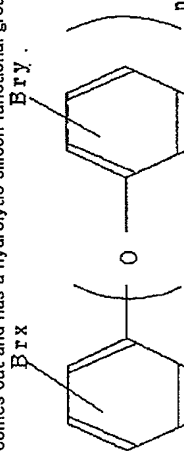
CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1](a) A following general formula (3)

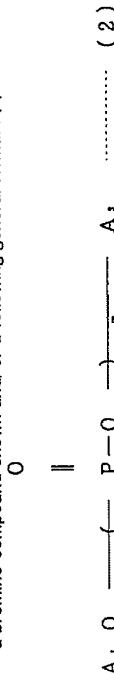


(R¹ is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-12 among a formula, R² is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-6, and n is an integer of 0-2.)
Denaturation silicone resin (b) following general formula (1) which consists of a polyether polymer which comes out and has a hydrolytic silicon functional group shown at the end



..... (1)

(as for an integer of 0, 1, and 2, and x, an integer of 2-6 and y of n are the integers of 2-5 among a formula.)
— a bromine compound shown and/or a following general formula (2)

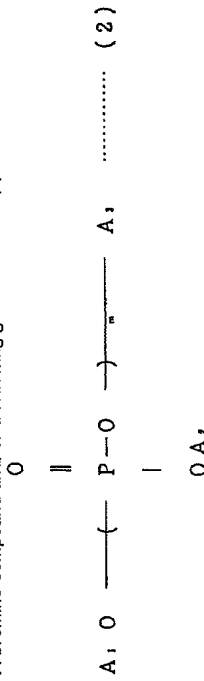


O A₃

(Among a formula, m of 30 or more numerical values, A₁, A₂, and A₃ may be the same, or may be different from each other, and is any one kind of functional group of -NH₄⁺, -H, and -CONH₂, respectively.) However, when A₁, A₂, and A₃ serve as -H or -CONH₂ simultaneously, it removes. A condensation catalyst (e) organosilane compound of a polyphosphate compound (c) antimonous oxide (d) silanol compound shown is contained. A becoming fire-resistant 1 component-type denaturation silicone resin composition.
[Claim 2] Said organosilane compound is a following general formula (4).

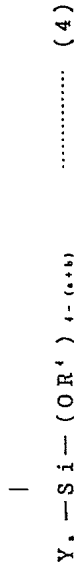
..... (1)

A bromine compound and/or a following general formula (2) which are come out of and shown



(Among a formula, m of 30 or more integers, A₁, A₂, and A₃ may be the same, or may be different from each other, and is any one kind of functional group of -NH₄⁺, -H, and -CONH₂, respectively.) However, when A₁, A₂, and A₃ serve as -H or -CONH₂ simultaneously, it removes. A polyphosphate compound shown, (c) A fire-resistant 2 component-type denaturation silicone resin composition containing antimonous oxide and the (e) organosilane compound as an essential ingredient.
[Claim 4] Said organosilane compound is a following general formula (4).

R¹, n



(R³ and R⁴ are the univalent hydrocarbon groups of the carbon numbers 1-4 among a formula, Y is a univalent hydrocarbon group which may contain a substituent or a substitutional atom, and a and b are the integers of 0-2, respectively, and the sums of a and b are 0-2.)

A fire-resistant 2 component-type denaturation silicone resin composition given in a claim (3) which comes out and is characterized by being an organosilane shown.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

About a fire-resistant denaturation silicone resin composition, more particularly, this invention is used as common adhesives, a sealing material, a coating material, casting material, etc., and relates to the fire-resistant denaturation silicone resin composition which has the character excellent in fast curability including fire retardancy, storage stability, etc.

[Description of the Prior Art]

Generally, in construction, a machine, the electrical and electric equipment, and other various industry, the sealing material of a silicone series, the modified silicone system, the polysulfide system, and a polyurethane system is widely used for the seal of a junction or a contact portion for the watertight and airtight purpose. In recent years, fire retardancy is searched for about a building component, an electrical part, etc., and fire retardancy is similarly searched for about the sealing material applied there. However, there was a fault that almost all the above-mentioned sealing material's things burned easily.

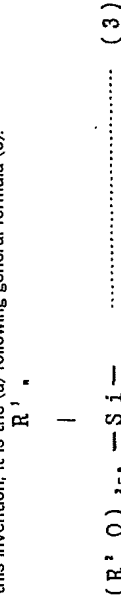
[Problem(s) to be Solved by the Invention]

In this invention, it was invented in order to cancel the above-mentioned problem.

Therefore, it is used as adhesives, a coating material, casting material, etc., and aims at providing the fire-resistant denaturation silicone resin composition which has the character excellent in fast curability including fire retardancy, storage stability, etc.

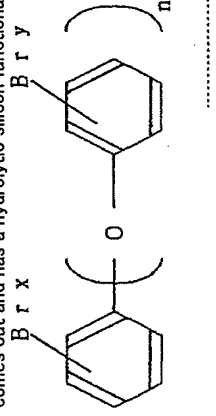
[The means for solving a technical problem]

To achieve the above objects, in the 1 component-type fire retardancy modified silicone resin composite of this invention, it is the (a) following general formula (3).



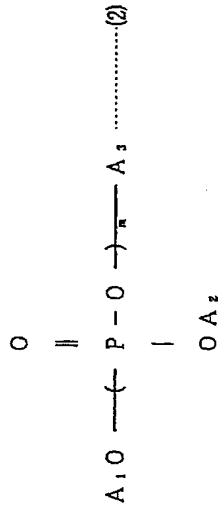
(R¹ is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-12 among a formula, R² is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-6 and n is an integer of 0-2)

Denaturation silicone resin (b) following general formula (1) which consists of a polyether polymer which comes out and has a hydrolytic silicon functional group shown at the end



(1)

(as for the integer of 0, 1, and 2, and x , the integer of 2-6 and y of n are the integers of 2-5 among a formula) --- the bromine compound shown and/or following general formula (2)



(Among a formula, m of 30 or more numerical values, A_1 , A_2 , and A_3 may be the same, or may be different from each other, and is any one kind of functional group of $-\text{NH}_4^+$, $-\text{H}$, and $-\text{CONH}_2$, respectively.) However, when A_1 , A_2 , and A_3 serve as $-\text{H}$ or $-\text{CONH}_2$ simultaneously, it removes. The condensation catalyst (e) organosilane compound of polyphosphate compound (c) antimony oxide (d) silanol compound shown is made to contain.

As said organosilane compound, it is a following general formula (4).



(R^2 and R^4 are the univalent hydrocarbon groups of the carbon numbers 1-4 among a formula, Y is a univalent hydrocarbon group which may contain a substituent or a substitutional atom, and a and b are the integers of 0-2, respectively, and the sums of a and b are 0-2.) It is preferred that it is an organosilane shown.

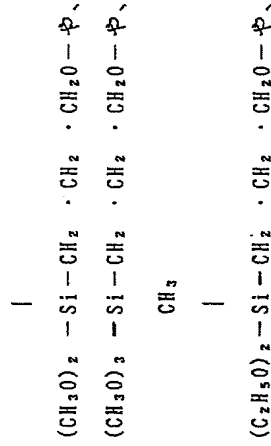
As described above, using as one component type is preferred, but the fire-resistant denaturation silicone resin composition of this invention can also be used as two component types. In order to consider it as two component types, the denaturation silicone resin which consists of a polyether polymer which has at the end a hydrolytic silicon functional group shown by the (a) aforementioned general formula (3) as an A agent is contained. The polysiloxane compound shown by the bromine compound which contains the condensation catalyst of the (d) silanol compound as a B agent, and is shown by the (b) aforementioned general formula (1) in either [at least] A agent or B agent, and/or said general formula (2). (c) Constitute so that antimonous oxide and the (e) organosilane compound may be contained as an essential ingredient. [Function]

The uncured polyether polymer which has at the end a hydrolysis silicon functional group shown by said general formula (3) in this invention. That is, a polyether polymer in which (a) denaturation silicone resin and ***** have a repeating unit intrinsically shown by $-R-O-$ (the inside of a formula and R are divalent alkylene groups whose carbon numbers are 2-4), and have a hydrolytic functional group shown in an end by the above-mentioned formula at least among ends is preferred.

above mentioned formulae at least among those to provide:

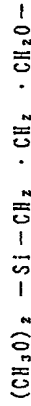
As (a) denaturation silicone resin used in this invention, For example, the polyether urethane prepolymer of an isocyanate end, As a resultant (JP, 46-30711, B) with gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, or gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, or an end silyl ether group

CH_3





|



The oxypropylene polymer which **** is mentioned.

As an example of the (b) bromine compound shown by said general formula (1) in this invention, Hexabromobenzene, decabromo diphenyloxide, tetradecabromodiphenyloxide, Octabromo diphenyloxide, hexabromo diphenyloxide, pentabromo diphenyloxide, tetrabromo diphenyloxide, etc. can be mentioned. As an example of the (b) polyphosphate compound shown by said general formula (2) in this invention, ammonium polyphosphate, carbamyl ammonium polyphosphate, melamine denaturation carbamyl ammonium polyphosphate, melamine denaturation ammonium polyphosphate, etc. can be mentioned. The polyphosphate compound used in this invention may be a denaturation article.

The amount of these (b) bromine compounds in this invention and/or the polyphosphate compound used has the preferably good range of 50 - 200 weight section 20 to 400 weight section to (a) denaturation silicone resin 100 weight section. If there is too little amount of this (b) ingredient used, an effect will no longer be looked at by fire retardancy, and an effect will no longer be looked at by fire retardancy, and if too large, the tendency for hardened material nature to become weak firmly will be seen.

The amount of (c) antimonous oxide used in this invention has the preferably good range of 20 - 100 weight section ten to 200 weight section to (a) denaturation silicone resin 100 weight section. If there is too little amount of this (c) ingredient used, an effect will no longer be looked at by fire retardancy, and if too large, the tendency for hardened material nature to become weak firmly will be seen.

As a condensation catalyst of the (d) silanol compound in this invention, an organic silicon titanate, Publicly known silanol condensation catalysts, such as amine salt, such as metal salt of carboxylic acid, such as tin octylate, dibutyltin diacetate, and dibutyltin dilaurate, and dibutyl amine 2-ethylhexoate, are effective.

(d) The amount of the condensation catalyst used is 0.05 - 5 weight section to (a) denaturation silicone resin 100 weight section.

As it operates as a cross linking agent of above-mentioned (a) denaturation silicone resin of the (e) organosilane in this invention and this was mentioned above, it is a compound shown by a general formula (4).

As the example, dimethyldimethoxysilane, methyl trimethoxysilane, A tetramethoxy silane, dimethyl diethoxysilane, methyl triethoxysilane, A tetraethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, Vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, Gamma-chloropropyltrimethoxysilane, vinyltris (beta-methoxyethoxy) Silane, Aminomethyl triethoxysilane, N-beta (aminoethyl) aminomethyl trimethoxysilane, Aminomethyl diethoxysilane, N-beta (aminoethyl) methyl bird butoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl methyl diethoxysilane, gamma-aminoisobutyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, [[N-beta (aminoethyl)] N-beta (aminoethyl)] gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-glycidoxypolytrimethoxysilane, Gamma-glycidoxypolytrimethoxysilane, 3, 4-epoxycyclohexyl ethyltrimethoxysilane, gamma-meta-acryloxypropyltrimethoxysilane, gamma-metaacryloxypropylmethyltrimethoxysilane, gamma-isocyanate propyltrimethoxysilane, gamma-isocyanate propyltrimethoxysilane, gamma-isocyanate propylmethyl diethoxysilane, etc. are mentioned. Although these may be used independently, they can also combine several kinds.

This (e) ingredient has the preferably good range of 1 - 15 weight section 0.5 to 30 weight section to (a) ingredient 100 weight section. If there is too little quantity of this (e) ingredient, an effect will no longer be seen by fire retardancy, and if too large, hardened material nature will be hard and will become weak. As a co-catalyst for adjusting a cure rate to denaturation silicone resin of this invention if needed, it is also possible to use organic primary amine, such as a metallic oxide of the periodic table II group like a zinc oxide, a calcium oxide, and magnesium oxide and/or xylene diamine, hexamethylenediamine, and octylamine, etc.

To the constituent of this invention, a bulking agent, a plasticizer, paints, an antiaging agent, an ultraviolet ray absorbent, a dripping ** ME agent, etc. can be added in the range which does not spoil the purpose of this invention, respectively.

As the bulking agent, fumed silica, sedimentation nature silica, a silicic anhydride, hydrous silicic acid, and reinforcing filler, calcium carbonate like carbon black, Magnesium carbonate, diatomaceous earth, calcination

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_cjje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit... 2011/03/18

clay, clay, talc, titanium oxide, Bentonite, organic bentonite, ferric oxide, an aluminum oxide, Bulking agent; asbestos, glass fiber, and the fibrous filler like a filament can be used at the time, such as mica, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, magnesium borate, zirconium silicate, and a milk balloon.

The usual plasticizer as the plasticizer, for example, dioctyl phthalate, The phthalic ester like dibutyl phthalate and butylbenzyl phthalate; Dioctyl adipate, Succinic acid isodecyl and the aliphatic series secondary salt group nature acid ester like dibutyl sebacate; Diethylene-glycol JIBENDOETO, Glycol ester, butyl oleate, the aliphatic series ester species like methyl acetyl ricinolate, etc. are mentioned at the time, such as pentaerythritol.

It is also possible to use liquefied resin of about 100 to 10,000 molecular weight for the plasticizer as a plasticizer. For example, liquefied things, such as xylene resin, polybutadiene, a polyoxypropylene glycol, polyoxypropylene triol, polyester resin, acrylic oligomer, NBR, SBR, and multi-sulfuration system rubber, are mentioned.

(EXAMPLE)

An embodiment is given to below and it explains to it still more concretely.

Embodiment 1 — as denaturation silicone resin (a) — methyl dimethoxy silyl group end polypropylene oxide (KANEKA MS polymer.) The Kaneka Corp. make as a (b) ingredient to 100 weight sections. **, and this Hexabromobenzene 100 weight section, (c) DOP(dioctyl phthalate)30 weight section is added as antimonous oxide 30 weight section of an ingredient, and a plasticizer, add calcium carbonate 50 weight section as a bulking agent, use the mixed agitator for hyperviscosity, and carry out decompression (10 or less Torr) stirring at 100 **. After cooling slowly to a room temperature, vinyltrimethoxysilane as a (e) ingredient Next, the amount part of duplexes. The amount part of dibutyltin dilaurate duplexes was added by having made N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane into the amount part of duplexes, and the condensation catalyst (d), decompression stirring was carried out, and the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured.

The following examination was done about the obtained 1 component-type denaturation silicone resin composition, and the result was shown in the 1st table.

Tack-free-time examination The above-mentioned constituent was neglected under the condition of 20 ** and 65%RH, and time for the surface to harden was measured.

Storage stability examination After carrying out sealing restoration of the above-mentioned constituent at the cartridge and neglecting it for seven days under a 50 ** condition, the state and hardenability of the constituent were observed.

in the performance display of the 1st table, change nothing does not harden O and thickening and x do not harden ** — it is (20 ** and three days after).

Fire-resistant examination After neglecting the above-mentioned constituent for seven days and stiffening it under the conditions of 20 ** and 65%RH, the hardened material was cut into 100 mm in length, 10 mm in width, and 3 mm in thickness, and it was considered as the specimen. This specimen was hung vertically, the flame (the height of flame is adjusted to 18 mm in the state where it is not yellow) of the gas burner was hit for 10 seconds to that lower part, and was removed in it, and the combustion state was observed.

In the performance display of the 1st table, since storage stability is bad, - in which O disappears within in 5 seconds, in which ** disappears within in 30 seconds and in which x all burns shows ** which did not carry out the fire-resistant examination.

Embodiment 2 Except having used decabromo diphenyloxide 100 weight section instead of hexabromobenzene, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Embodiment 3 Except having used tetradecabromodiphenyloxide 100 weight section instead of hexabromobenzene, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Embodiment 4 Except having used carbamyl ammonium polyphosphate 100 weight section instead of hexabromobenzene, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Embodiment 5 Except having used melamine denaturation carbamyl ammonium polyphosphate 100 weight section instead of hexabromobenzene, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_cjje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit... 2011/03/18

Embodiment 6 except having used decabromo diphenyloxide 50 weight section and carbamyl ammonium polyphosphate 50 weight section instead of hexabromobenzene. The 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Except having used aluminium hydroxide 50 weight section instead of embodiment 7 calcium carbonate, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 2, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Except having used magnesium borate 50 weight section instead of embodiment 8 calcium carbonate, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 2, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Except having used magnesium borate 50 weight section instead of embodiment 9 calcium carbonate, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 2, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Except having used magnesium borate 50 weight section instead of embodiment 10 calcium carbonate, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 4, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Comparative example 1 Except having used hexabromocyclododecane (Br74%)100 weight section instead of hexabromobenzene, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Comparative example 2 Except having used tris dibromopropyl isocyanurate (Br65%) 100 weight section instead of hexabromobenzene, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Comparative example 3 except having used tetrabromobisphenol A-screw dibromopropyl ether (Br66%) 100 weight section instead of hexabromobenzene, The 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Except having used Tetrabromobisphenol sulfone screw dibromopropyl ether (Br65%) 100 weight section instead of comparative example 4 hexabromobenzene, The 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Comparative example 5 except having used tetrabromobisphenol A-polycarbonate oligomer (Br50%) 100 weight section instead of hexabromobenzene, The 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Comparative example 6 Use chlorinated paraffin (Cl70%) 100 weight section instead of hexabromobenzene, and 150 weight sections of calcium carbonate is added, And except not having added DOP, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Comparative example 7 Use tricresyl phosphate 100 weight section instead of hexabromobenzene, and 150 weight sections of aluminium hydroxide is added instead of calcium carbonate, And except not having added DOP, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Comparative example 8 It is oxydi ethylenebis (screw chloroethyl phosphate) (P or 12%) instead of hexabromobenzene. Add 150 weight sections of magnesium borate instead of calcium carbonate Cl and 25%, using 100 weight sections, and except not having added DOP, The 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Comparative example 9 Hexabromobenzene was not added, but except having added 150 weight sections of aluminium hydroxide instead of calcium carbonate, the 1 component-type denaturation silicone resin

composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Comparative example 10 Hexabromobenzene was not added, but except having added 150 weight sections of magnesium borate instead of calcium carbonate, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

Comparative example 11 Hexabromobenzene was not added, but except having added 150 weight sections of zirconium silicate instead of calcium carbonate, the 1 component-type denaturation silicone resin composition of this invention was manufactured in the same presentation and procedure as Embodiment 1, the same examination was done, and the result was shown in the 1st table.

第 1 表の 1

実施例 No.	タックリ-タイム (時間)	貯蔵安定性	難燃性
1	2	○	○
2	3	○	○
3	2	○	○
4	4	○	○
5	6	○	○
6	5	○	○
7	3	○	○
8	3	○	○
9	3	○	○
10	5	○	○

第 1 表 の 2

比較例 No.	タックフリータイム (時間)	貯蔵安定性	難燃性
1	2 4	×	—
2	2 4	×	—
3	5	×	—
4	8	×	—
5	2 4	×	—
6	2 4	×	—
7	2 4	×	—
8	2 4	×	—
9	2	○	×
10	2	○	×
11	2	○	×

In the embodiment which possesses constituent features of this invention from the result shown in the 1st table, tack free time was good in 6 or less hours, and storage stability and fire retardancy had it. [good] However, storage stability is bad when fire retardant of other halogen systems or a phosphoric acid ***** system is used so that the comparative examples 1-8 may see instead of the polyphosphate compound shown by the bromine compound shown by the (b) aforementioned general formula (1) of this invention, and/or said general formula (2). There was a fault which causes hardening inhibition. When fire retardant of an inorganic system was used so that the comparative examples 9 and 10 may see, even when tack free time was also short and its storage stability was good, there was a fault that fire retardancy was inferior.

[Effect of the Invention]

As mentioned above, the fire-resistant denaturation silicone resin composition of this invention is used as a sealing material, a coating material, casting material, etc., and it has the character excellent in fast curability including fire retardancy, storage stability, etc.

[Translation done.]